

- [10] a) Y. Zhou, M. L. Bruening, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, M. Wells, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3773–3774; b) Y. Zhou, M. L. Bruening, Y. Liu, R. M. Crooks, D. E. Bergbreiter, *Langmuir* **1996**, *12*, 5519–5521; c) M. L. Bruening, Y. Zhou, G. Aguilar, R. Agee, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, *ibid.* **1997**, *13*, 770–778.
- [11] R. H. Wieringa, A. J. Schouten, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3032–3034.
- [12] Die Angaben der Dendrimerdurchmesser beruhen auf Werten der von Dendritech (Midland, MI, USA) durch Ausschlusschromatographie (size exclusion chromatography, SEC) bestimmten Molekülgröße (persönliche Mitteilung an R. M. Crooks).
- [13] M. Zhao, Y. Zhou, M. L. Bruening, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, *Langmuir* **1997**, *13*, 1388–1391; M. Zhao, Y. Liu, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, unveröffentlichte Ergebnisse.

## Oszillation der $\text{NO}_x$ -Konzentration bei der selektiven katalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden an platinhaltigen Zeolith-Katalysatoren\*\*

Yvonne Traa, Marcus Breuninger, Beate Burger und Jens Weitkamp\*

Die Emission von Stickstoffoxiden, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen aus Ottomotoren kann heute wirkungsvoll mit dem geregelten Dreiwegekatalysator verringert werden. Diesel- und Magermixmotoren arbeiten mit Sauerstoffüberschuß, und daher sind konventionelle Dreiwegekatalysatoren zur Reinigung von Abgasen aus diesen Motoren nicht geeignet. Der bereits in Dieselmotoren verwendete Oxidationskatalysator verringert zwar den Gehalt an Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen im Abgas, nicht aber den an Stickstoffoxiden. Seit Iwamoto<sup>[1]</sup> und Held et al.<sup>[2]</sup> entdeckt haben, daß die selektive katalytische Reduktion von Stickstoffoxiden mit Kohlenwasserstoffen in oxidierender Atmosphäre möglich ist (Hydrocarbon Selective Catalytic Reduction, HC-SCR), wird das Potential der HC-SCR in der Reinigung von Abgasen aus Diesel- und Magermixmotoren intensiv erforscht. Neben den zu Beginn favorisierten kupferhaltigen Zeolith-Katalysatoren werden insbesondere platinhaltige Katalysatoren wegen ihrer Unempfindlichkeit gegen das im Abgas enthaltene Wasser untersucht.<sup>[3]</sup> Aber auch an übergangsmetallfreien Katalysatoren wie  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (siehe unten) läuft die Reaktion ab.

1992 beobachteten Obuchi et al. bei der selektiven katalytischen Reduktion von NO mit Propen an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in oxidierender Atmosphäre die Oszillation der  $\text{NO}_x$ -,  $\text{CO}_2$ - und CO-Konzentration im Produktgas.<sup>[4]</sup> Oszillationen sind ein in der heterogenen Katalyse häufiger auftretendes Phänomen, das vor allem bei der CO-Oxidation und anderen Oxidationen durch  $\text{O}_2$  sowie bei der Reduktion von NO mit CO,  $\text{H}_2$  oder  $\text{NH}_3$  beschrieben wurde.<sup>[5]</sup> Dagegen gibt es nur wenige Berichte über Oszillationen bei der HC-SCR in stark oxidierender Atmosphäre: Neben Obuchi et al.<sup>[4]</sup> beschrieben zwei weitere Arbeitsgruppen Oszillationen in diesem System – Halasz et al. an Zeolith

H-ZSM-5<sup>[6]</sup> und Cho et al. an Pt/ZSM-5.<sup>[7]</sup> Allerdings konnten Cho et al. Oszillationen nur bei Verwendung von  $^{15}\text{NO}$  feststellen; im System mit  $^{14}\text{NO}$  traten keine auf.

Wir untersuchten nun die Oszillation der  $\text{NO}_x$ -Konzentration bei der HC-SCR mit Propen an mehreren Pt-V/H-Zeolithen. Abbildung 1 zeigt den  $\text{NO}_x$ -Umsatz in Abhängigkeit von der

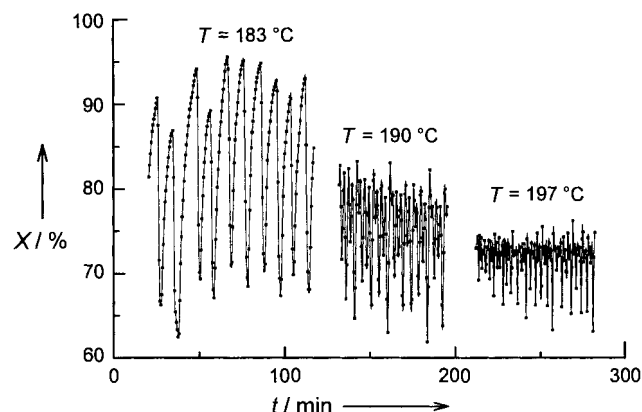


Abb. 1.  $\text{NO}_x$ -Umsatz  $X$  bei der HC-SCR an 2.6Pt-1.0V/H-ZSM-35 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 8$ ) als Funktion der Zeit  $t$  für verschiedene Katalysatortemperaturen  $T$ .

Zeit am Beispiel von 2.6Pt-1.0V/H-ZSM-35.<sup>[8]</sup> Die Oszillationen konnten bei allen Messungen nur bei hohem  $\text{NO}_x$ -Umsatz und in einem Temperaturbereich von ca. 20 K beobachtet werden. Dabei war die Katalysatortemperatur innerhalb jeder Messung mit einer Schwankung von  $\pm 1$  K konstant. Die Reaktanten  $\text{C}_3\text{H}_6$  und CO wurden vollständig zu  $\text{CO}_2$  oxidiert. Wie man Abbildung 1 entnehmen kann, wird die Amplitude der Oszillation mit steigender Temperatur kleiner, und ihre Frequenz erhöht sich. Die Oszillationen sind gut reproduzierbar, d.h. sie treten auch bei unterschiedlichen (Pt-V/H-ZSM-35)-Proben und leicht veränderten Versuchsbedingungen auf. An Zeolith Pt/H-ZSM-35 wurden dagegen nur unregelmäßige Schwankungen des  $\text{NO}_x$ -Umsatzes festgestellt. Die Anwesenheit von Vanadium scheint also für das Auftreten regelmäßiger Oszillationen in diesem System wichtig zu sein. Dabei sind die Oszillationen nicht an Zeolith ZSM-35 gebunden. Sie können auch an Zeolithen mit anderen Porensystemen, z. B. an Pt-V/H-Beta und Pt-V/H-ZK-5, beobachtet werden. Abbildung 2 stellt am Beispiel von 2.0Pt-1.1V/H-ZK-5 als Katalysator die Abhängigkeit

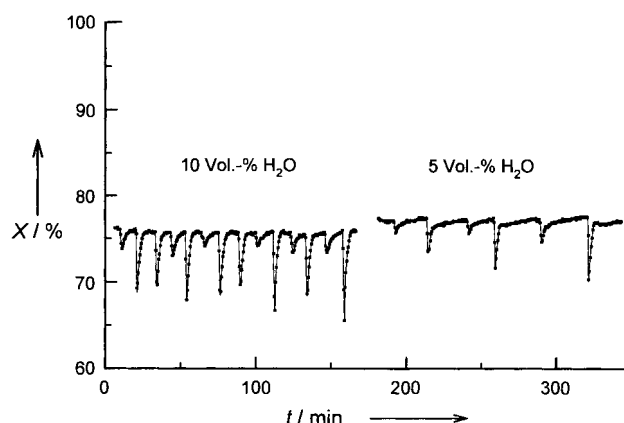


Abb. 2.  $\text{NO}_x$ -Umsatz  $X$  bei der HC-SCR an 2.0Pt-1.1V/H-ZK-5 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 4$ ) für verschiedene Wasserpartialdrücke ( $T_{\text{Kat.}} = 189^\circ\text{C}$ ).

[\*] Prof. Dr.-Ing. J. Weitkamp, Dipl.-Chem. Y. Traa, Dipl.-Chem. M. Breuninger, Dr. B. Burger  
Institut für Technische Chemie I der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart  
Telefax: Int. + 711/6854065  
E-mail: yvonne.traa@po.uni-stuttgart.de

[\*\*] Herrn G. Wenninger und Herrn Dr. B. Krutzsch, Abteilung „Fuels and Reaction Kinetics“ der Daimler-Benz AG, Stuttgart, danken wir für sehr wertvolle Diskussionen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Max-Buchner-Forschungsförderung gefördert. B. Burger dankt der Dr.-Leni-Schöninger-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

der Oszillation vom Wassergehalt dar: Mit abnehmender Wasserkonzentration nehmen die Amplitude und die Frequenz der Oszillation ab. Ohne Wasser im Reaktionsgemisch wurden keine Oszillationen mehr festgestellt. Anders als bei den Untersuchungen von Obuchi et al., Halasz et al. und Cho et al.,<sup>14, 6, 71</sup> die trockene Modellabgase verwendeten, scheint also bei den hier beschriebenen Katalysatoren die Anwesenheit relativ großer Mengen Wasser für das Auftreten der Oszillationen essentiell zu sein. Dabei ändern sich, wie Abbildung 3 zeigt, auch über einen Zeitraum von 17 h die Amplitude und die Frequenz der Oszillation nur unwesentlich.

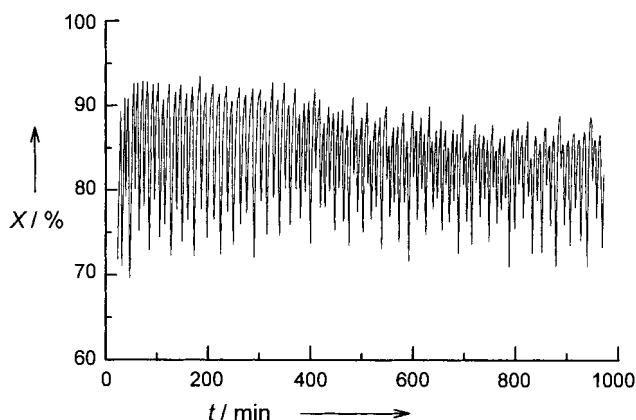


Abb. 3. Langzeitmessung an 2.6Pt-1.0V/H-ZSM-35 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 8$ ,  $T_{\text{Kat.}} = 187^\circ\text{C}$ ).

In der Literatur gibt es mehrere Modellansätze, um das Auftreten von Oszillationen in der HC-SCR zu erklären. Eine Möglichkeit ist die Bildung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen, die mit NO periodisch abreagieren,<sup>14</sup> eine andere die langsame Bildung von Nitroxidverbindungen und die schnelle Zersetzung der daraus entstehenden Radikale.<sup>16</sup> Cho et al. schreiben die Oszillationen dem Wechsel des Katalysators zwischen Zuständen unterschiedlicher katalytischer Aktivität zu.<sup>71</sup> Dieser Wechsel kann entweder durch einen durch NO-Adsorption induzierten Phasenübergang der Platinzentren des Katalysators Pt/ZSM-5 oder durch die Blockierung der Oberfläche durch das die Reaktion hemmende NO bedingt sein.

Um eine Erklärung für das Auftreten der Oszillationen zu finden, wurden die mit Platin und/oder Vanadium beladenen H-ZSM-35-Proben mit temperaturprogrammierter Oxidation/Reduktion untersucht (Abb. 4). An nur mit Platin oder nur mit Vanadium beladenen Proben war erst bei Temperaturen

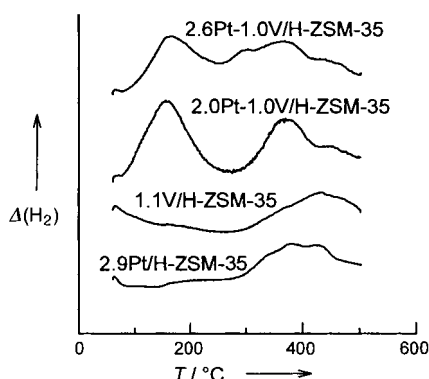


Abb. 4. Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion an verschiedenen metallhaltigen H-ZSM-35-Zeolithen.  $\Delta(\text{H}_2) = \text{H}_2$ -Verbrauch.

> 300 °C ein signifikanter Wasserstoffverbrauch zu verzeichnen. An Pt-V/H-ZSM-35 wurde dagegen bereits bei 150 bis 200 °C, also genau in dem Temperaturbereich, in dem auch die Oszillationen auftreten, Wasserstoff verbraucht. Außerdem war die insgesamt verbrauchte Wasserstoffmenge wesentlich größer, was darauf schließen läßt, daß ein Synergismus von Platin und Vanadium den reduzierbaren Anteil im Katalysator erhöht. Daher ist die Vermutung gerechtfertigt, daß die Oszillationen auf Redoxreaktionen beruhen, was auch die gleichzeitige Anwesenheit von Sauerstoff und Propen im Reaktionsgemisch nahelegt.

### Experimentelles

Die Zeolithe (ZSM-35, Beta und ZK-5) wurden zunächst durch Ionenaustausch in die Ammoniumform überführt. Die so erhaltenen Proben wurden nacheinander mit wäßrigen Lösungen von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  und  $\text{VCl}_3$  behandelt, wobei nach jedem Schritt das Wasser durch Erhitzen entfernt wurde. Üblicherweise enthielten die trockenen Katalysatoren ca. 3 Gew.-% Pt und 1 Gew.-% V. Die Katalyse-Experimente wurden in einer Strömungsapparatur mit Festbettreaktor bei Atmosphärendruck durchgeführt. Zur Aktivierung wurden jeweils 200 mg hydratisierter Zeolith in synthetischer Luft 1 h bei 500 °C und ca. 12 h bei 450 °C behandelt. Die gasförmigen Abgaskomponenten wurden vorgemischt und anschließend bei 45 °C mit Wasser gesättigt. Das in den Reaktor eintretende Gas enthielt typischerweise ca. 0.02 Vol.-%  $\text{NO}_x$ , 0.06 Vol.-%  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 0.03 Vol.-%  $\text{CO}$ , 4 Vol.-%  $\text{CO}_2$ , 9 Vol.-%  $\text{O}_2$  und 10 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  in Helium bei einem Volumenstrom von  $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Die Stickstoffoxide wurden mittels Chemilumineszenzdetektor und die anderen Komponenten mittels Kapillargaschromatographie analysiert. Vor der temperaturprogrammierten Reduktion wurden die Katalysatorproben in einem Gasstrom zunächst aktiviert (10 Vol.-%  $\text{O}_2$  in He) und anschließend reduziert (10 Vol.-%  $\text{H}_2$  in Ar).

Eingegangen am 10. April 1997 [Z10332]

**Stichworte:** Heterogene Katalyse · Oszillationen · Platin · Stickstoffoxide · Vanadium

- [1] M. Iwamoto in *Proceedings of the Meeting on Catalytic Techniques for Removal of Nitrogen Monoxide* (Hrsg.: M. Misono), University of Tokyo, Tokyo, **1990**, S. 17–22.
- [2] W. Held, A. König, T. Richter, L. Puppe, *SAE Trans. Sect. 4* **1990**, 99, 209–216.
- [3] H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Chem. Lett.* **1992**, 2235–2236.
- [4] A. Obuchi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno, A. Ohi, H. Ohuchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1150–1152.
- [5] a) R. Imbihl, G. Ertl, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 697–733; b) F. Schüth, B. E. Henry, L. D. Schmidt in *Advances in Catalysis*, Vol. 39 (Hrsg.: D. E. Eley, H. Pines, P. B. Weisz), Academic Press, San Diego, **1993**, S. 51–127.
- [6] I. Halasz, A. Brenner, M. Shelef, K. Y. S. Ng, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17186–17191.
- [7] B. K. Cho, J. E. Yie, K. M. Rahmoeller, *J. Catal.* **1995**, 157, 14–24.
- [8] a) Die Zahlen vor den Metallen geben jeweils an, wieviel Gew.-% dieses Metalls der Katalysator im trockenen Zustand enthält. b) Die Strukturen der verwendeten Zeolithe ZSM-35, Beta und ZK-5 sind z. B. in W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Zeolites* **1996**, 17, A1–A6, 1–230, beschrieben.

### Neue Anwendung von N-Acylimiden als chirale Auxiliare für Aldol- und Diels-Alder-Reaktionen – enantioselektive Synthese von $\alpha$ -Himachalen\*\*

David A. Evans,\* David H. Brown Ripin, Jeffrey S. Johnson und Eileen A. Shaughnessy

Die Entwicklung enantioselektiver Umwandlungen von Ketonen ist wegen des häufigen Vorkommens der Ketongruppe von allgemeinem Interesse in der asymmetrischen Synthese. Chirale

[\*] Prof. D. A. Evans, D. H. B. Ripin, J. S. Johnson, E. A. Shaughnessy  
Department of Chemistry & Chemical Biology, Harvard University  
Cambridge, MA 02138 (USA)  
Telefax: Int. + 617/495-1460  
E-mail: evans@chemistry.harvard.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und von den National Institutes of Health gefördert.